

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 32 871-PC SCJ	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 00035	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/01/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06/02/1998
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J38/60 B01J38/70 B01J23/96 C07D301/10 B01J23/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 00413 A (HARTWELL GEORGE E ;BOWMAN ROBERT G (US); CLARK HOWARD W (US); DOW) 8. Januar 1998	
A	EP 0 709 360 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 1. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt	
A	GB 1 107 495 A (KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Mai 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00035

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9800413 A	08-01-1998	AU 3511597 A	21-01-1998
		AU 3586997 A	21-01-1998
		AU 3646497 A	21-01-1998
		AU 5905898 A	19-01-1999
		WO 9800414 A	08-01-1998
		WO 9800415 A	08-01-1998
EP 0709360 A	01-05-1996	JP 2615432 B	28-05-1997
		JP 8127550 A	21-05-1996
		DE 69506996 D	11-02-1999
		US 5623090 A	22-04-1997
GB 1107495 A		BE 692533 A	12-07-1967
		FR 1507727 A	04-03-1968
		LU 52787 A	12-03-1968
		NL 6700422 A	17-07-1967

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

09601152
17C1
1754

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

1754¹¹

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 32 871-PC SCJ	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/00035	International filing date (day/month/year) 07 January 1999 (07.01.99)	Priority date (day/month/year) 06 February 1998 (06.02.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 38/60		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 03 August 1999 (03.08.99)	Date of completion of this report 22 February 2000 (22.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/00035

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-11, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-5, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/00035

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims	5	NO
Inventive step (IS)	Claims	4	YES
	Claims	1-3	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Because the use of supported catalysts covered with gold particles for epoxidizing ethene, propene, 1-butene or 2-butene in the gaseous phase is already known (see EP-A-0 709 360), such a claim is only novel with respect to the known process if **the catalyst itself** is modified with respect to the known catalysts through its production or regeneration process to such an extent that the catalyst is novel. **This has not been demonstrated.**

Because the propene oxide yield from regenerated catalysts is poorer than that from fresh catalysts, the use of fresh catalyst covers a period of time during which the use from prior art cannot be distinguished from that of the claimed use because the originally freshly employed catalysts have the same propene oxide yield as the regenerated catalysts.

Hence, it is not clear at present what significant difference in Claim 5 over the known prior art document D1 (EP-A-0 709 360) could constitute novelty (PCT Article 33(2)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. WO98/00413 (D2) discloses a process for selective oxidation of olefins to the corresponding olefin oxides in the presence of a catalyst consisting of gold particles on titanium silicalites. It is known that these catalysts can be regenerated in the presence of water at temperatures of 150 to 500°C (page 14, line 9-24).

It is obvious to a person skilled in the art to draw upon this method to regenerate gold catalysts on the basis of titanium dioxide or titanium oxide hydrate.

The subject matter of Claims 1-3 is therefore not inventive (PCT Article 33(3)).

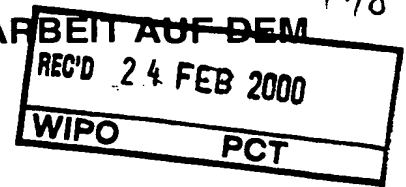
3. None of the prior art documents searched suggests the use of hydroperoxide solution as in Claim 4.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

T18

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 32 871-PC SCJ	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/00035	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/01/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06/02/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J38/60		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor di s r Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 03/08/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.02.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Jourdan, A Tel. Nr. +49 89 2399 8349 <div style="text-align: right;"> </div>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-11 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-5 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-4
	Nein: Ansprüche	5
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	4
	Nein: Ansprüche	1-3
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

sieh B iblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V.

1. Da die Verwendung von mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysatoren zur Epoxidierung von Ethen, Propen, 1-Buten oder 2-Buten in der Gasphase bereits bekannt ist (siehe EP-A-0 709 360), ist ein solcher Anspruch nur dann neu gegenüber dem bekannten Verfahren, wenn **der Katalysator selbst** durch sein Herstellungs- oder Regenerierungsverfahren soweit gegenüber den bekannten Katalysatoren so modifiziert wird, daß der Katalysator neu wird. **Dieses wurde nicht nachgewiesen.**

Da die Propenoxid-Ausbeute regenerierter Katalysatoren schlechter ist als die frischer Katalysatoren, durchläuft die Verwendung frischer Katalysator einen Zeitraum, in dem die Verwendung des Standes der Technik nicht von der beanspruchten Verwendung unterschieden werden kann, da die ursprünglich frisch eingesetzten Katalysatoren dann in ihrer Propenoxid-Ausbeute gleich den regenerierten Katalysatoren sind.

Gegenwärtig ist also nicht erkennbar, worin ein signifikanter Unterschied des Anspruchs 5 zum bereits bekannten Stand der Technik EP-A-0 709 360 (D1) liegen könnte, der die Neuheit herstellt (Artikel 33(2) PCT).

2. WO98/00413 (D2) offenbart ein Verfahren zur selektiven Oxidation von Olefinen zu den korrespondierenden Olefinoxiden in Gegenwart eines Katalysators bestehend aus Goldteilchen auf Titansilikaliten. Es ist bekannt, daß diese Katalysatoren in Gegenwart von Wasser bei Temperaturen von 150 bis 500°C regeneriert werden können (Seite 14, Zeilen 9-24).

Es wird als naheliegend angesehen, daß der Fachmann auf diese Methode zurückgreifen würde, um Gold-Katalysatoren auf der Basis von Titandioxid oder Titanoxidhydrat-Trägern zu regenerieren.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-3 scheint daher nicht erfinderisch zu sein (Artikel 33(3) PCT).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. Keines der im Stand der Technik recherchierten Dokumente legt die Verwendung von Hydroperoxidlösung wie in Anspruch 4 nahe.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J38/60 B01J38/70 B01J23/96 C07D301/10 B01J23/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 00413 A (HARTWELL GEORGE E ;BOWMAN ROBERT G (US); CLARK HOWARD W (US); DOW) 8 January 1998	
A	EP 0 709 360 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 1 May 1996 cited in the application	
A	GB 1 107 495 A (KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 1999

Date of mailing of the international search report

19/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. al Application No

PCT/EP 99/00035

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9800413 A	08-01-1998	AU 3511597 A	21-01-1998
		AU 3586997 A	21-01-1998
		AU 3646497 A	21-01-1998
		AU 5905898 A	19-01-1999
		WO 9800414 A	08-01-1998
		WO 9800415 A	08-01-1998
EP 0709360 A	01-05-1996	JP 2615432 B	28-05-1997
		JP 8127550 A	21-05-1996
		DE 69506996 D	11-02-1999
		US 5623090 A	22-04-1997
GB 1107495 A		BE 692533 A	12-07-1967
		FR 1507727 A	04-03-1968
		LU 52787 A	12-03-1968
		NL 6700422 A	17-07-1967

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 38/60, 38/70, 23/96, C07D 301/10, B01J 23/52		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/39827
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	12. August 1999 (12.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00035		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 04 711.8 6. Februar 1998 (06.02.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEISBECK, Markus [DE/DE]; Margaretenhöhe 13, D-51465 Bergisch Gladbach (DE). DORF, Ernst-Ulrich [DE/DE]; Heidedyk 29, D-47802 Krefeld (DE). WEGENER, Gerhard [DE/DE]; Händelstrasse 14, D-40822 Mettmann (DE). SCHILD, Christoph [DE/DE]; Carl-Rumpff-Strasse 2, D-51373 Leverkusen (DE). LÜCKE, Bernhard [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 11, D-10179 Berlin (DE). DILCHER, Herbert [DE/DE]; Wacholderstrasse 9, D-15834 Rangsdorf (DE). SCHÜLKE, Ulrich [DE/DE]; Wolfsberger Strasse 36, D-12623 Berlin (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR REGENERATING SUPPORTED CATALYSTS COVERED WITH GOLD PARTICLES AND USED FOR OXIDISING UNSATURATED HYDROCARBONS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REGENERIERUNG VON MIT GOLDTEILCHEN BELEGTEN TRÄGERKATALYSATOREN FÜR DIE OXIDATION UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE			
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for regenerating supported catalysts covered with gold particles, based on titanium dioxide or titanium dioxide hydrate and used for oxidising unsaturated hydrocarbons in a gas phase. The invention is characterised in that the catalyst is regenerated by contacting it with water, a diluted acid or a diluted hydroperoxide solution, to restore its catalytic activity. The invention also relates to the use of regenerated catalysts for oxidising ethene, propene, 1-butene or 2-butene in the gas phase.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Regenerierung eines mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysators auf Basis von Titandioxid oder Titanoxidhydrat zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Kontaktieren mit Wasser oder verdünnter Säure oder einer verdünnten Hydroperoxidlösung in seiner katalytischen Aktivität regeneriert wird. Weiterhin wird die Verwendung dieser regenerierten Katalysatoren für die Epoxidierung von Ethen, Propen, 1-Buten oder 2-Buten in der Gasphase beschrieben.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Regenerierung von mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysatoren für die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von Katalysatoren für die katalytische Herstellung von Epoxiden aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von molekularem Wasserstoff in der Gasphase sowie die Verwendung der regenerierten Katalysatoren für die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Direktoxidationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase verlaufen normalerweise - selbst in Gegenwart von Katalysatoren - nicht unterhalb von 200°C, und es ist daher schwierig, oxidationsempfindliche Oxidationsprodukte, wie z. B. Epoxide, Alkohole oder Aldehyde, selektiv herzustellen, da die Weiterreaktion dieser Produkte häufig schneller als die Oxidation der eingesetzten Olefine selbst verläuft.

Als ungesättigter Kohlenwasserstoff stellt Propenoxid eine der wichtigsten Grundchemikalien der Chemischen Industrie dar. Das Einsatzgebiet liegt mit einem Anteil von über 60 % im Kunststoffsektor, speziell zur Herstellung von Polyetherpolyolen für die Synthese von Polyurethanen. Daneben werden noch größere Marktanteile im Bereich der Glykole, besonders bei den Schmier- und Frostschutzmitteln, von den Propenoxid-Derivaten belegt.

Heute werden weltweit etwa 50% des Propenoxids über das „Chlorhydrin-Verfahren“ synthetisiert. Weitere 50%, mit steigender Tendenz, liefern die „Oxiran-Verfahren“.

Beim Chlorhydrinverfahren (F. Andreas et al.; Propylenchemie, Berlin 1969) wird durch Reaktion von Propen mit HOCl (Wasser und Chlor) zuerst das Chlorhydrin und anschließend hieraus durch Abspaltung von HCl mit Kalk das Propenoxid gebildet. Das Verfahren ist kostenintensiv, weist aber bei entsprechender Optimierung

eine hohe Selektivität (> 90 %) bei hohen Umsätzen auf. Der Chlorverlust beim Chlorhydrin-Verfahren in Form wertloser Calciumchlorid- bzw. Natriumchlorid-Lösungen hat frühzeitig zur Suche nach chlorfreien Oxidationssystemen geführt.

5 Anstelle des anorganischen Oxidationsmittels HOCl wurden organische Verbindungen zur Übertragung von Sauerstoff auf Propen gewählt (Oxiranverfahren). Die indirekte Epoxidation beruht auf der Tatsache, daß organische Peroxide wie Hydroperoxide oder Peroxycarbonsäuren in flüssiger Phase ihren Peroxidsauerstoff selektiv auf Olefine unter Bildung von Epoxiden übertragen können. Die Hydroperoxide gehen dabei in Alkohole, die Peroxycarbonsäuren in Säuren über. Hydroperoxide bzw.
10 Peroxycarbonsäuren werden durch Autoxidation mit Luft oder molekularem Sauerstoff aus dem entsprechenden Kohlenwasserstoff bzw. Aldehyd erzeugt. Ein gravierender Nachteil der indirekten Oxidation ist die wirtschaftliche Abhängigkeit des Propenoxidwertes vom Markt des Koppelproduktes.

15 Mit Titansilicalit (TS 1) als Katalysator (Notari et al., US 44 10 501 (1983) und US 47 01 428) war es erstmalig möglich, Propen mit Wasserstoffperoxid in der Flüssigphase unter sehr milden Reaktionsbedingungen mit Selektivitäten > 90 % zu epoxidieren (Clerici et al., EP-A 230 949).

20 Die Propenoxidation gelingt mit geringer Ausbeute in der Flüssigphase an platinmetallhaltigen Titansilicaliten mit einem Gasgemisch bestehend aus molekularem Sauerstoff und molekularem Wasserstoff (JP-A 92/352771).

25 In EP-A 0 709 360 A1 (Haruta et al.) wird erstmalig eine Gasphasen-Direktoxidation von Propen zu Propenoxid mit 100%iger Selektivität beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine katalytische Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart des Reduktionsmittels Wasserstoff. Als Katalysator wird spezielles Titandioxid mit einer Anatas-Modifikation verwendet, das mit nanoskaligen Goldteilchen
30 belegt ist. Der Propenumsatz und die Propenoxidausbeute werden mit maximal 1% angegeben. Die beschriebenen Au/TiO₂-Katalysatoren erreichen den ca. 1%igen Pro-

penumsatz nur für sehr kurze Zeit; z. B. liegen die typischen Halbwertszeiten bei moderaten Temperaturen (40-50°C) bei lediglich 100-200 min.

5 Bekannt war bisher die Regenerierung von mit Gold belegten Katalysatoren auf der Basis von Titansilicalit durch verdünnte Hydroperoxidlösung (Thiele et al., J. Mol. Cat. 117, S. 351-356, 1997).

10 Für die Entwicklung eines wirtschaftlich interessanten Propenoxidationsprozesses ist es von entscheidender Bedeutung, über die Möglichkeit einer effizienten Katalysatorregenerierung zu verfügen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Behandlung von inaktiv gewordenen Katalysatoren mit Wasser verdünnter Säure oder verdünnter Hydroperoxidlösung sich katalytische Aktivitäten von bis zu 80 % der Originalaktivität wieder herstellen lassen. Bevorzugt werden die inaktiv gewordenen Katalysatoren mit verdünnten Säuren (z.B. verdünntes H₂SO₄ oder HF) bei pH-Werten von 4 bis 7,5, vorzugsweise 5,5 bis 6, gewaschen.

20 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Regenerierung von mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysatoren auf der Basis von Titanoxid oder Titanoxidhydrat zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei dem man den Katalysator durch Kontaktieren mit verdünnter Hydroperoxidlösung, Wasser oder verdünnter Säure in seiner katalytischen Aktivität regeneriert.

25 Die Behandlung im Sinne der Erfindung kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In Ausführungsvarianten der Erfindung können auch erhöhte Drucke und/oder die Verwendung von Wasserdampf vorteilhaft zur Ausführung kommen.

30 Die Behandlung kann separat nach Entfernung der Katalysatoren aus dem Reaktor erfolgen oder auch im Reaktor, wenn man taktweise die katalytische Oxidation von

Propen in Gegenwart von Wasserstoff und die Katalysatorregeneration mit Wasser bzw. Wasserdampf aufeinander folgen läßt. In einer Ausführungsform dieser Variante ist es von Vorteil, die Vorgänge Katalyse und Regeneration in mehreren parallel geschalteten Reaktoren räumlich getrennt zeitgleich durchzuführen. Diese Takte können im Wechselbetrieb geschaltet sein.

Eine Agitation der Regeneriermischung kann von Vorteil sein, ist aber keine Bedingung für den erfindungsgemäßen Gebrauch.

Erfindungsgemäß können mit nanoskaligen Goldteilchen belegte Trägerkatalysatoren auf der Basis von Titandioxid oder Titanoxidhydrat regeneriert werden. Bevorzugt werden die Katalysatoren dabei nach der "deposition-precipitation"-Methode hergestellt.

Die Konzentration von verdünnter wässriger Hydroperoxidlösung liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäß regenerierten Katalysatoren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist die Menge an eingesetztem Katalysator und der eingesetzten Gasmengen nicht begrenzt. Üblicherweise sollte die „space velocity“ des Gasstromes durch das Katalysatorbett ca. 0,5 bis 20 l/g Kat. x h betragen.

Die erfindungsgemäße Verwendung der regenerierten Katalysatoren wird in Gegenwart der Gase Sauerstoff und Wasserstoff durchgeführt. In Gegenwart dieser Gase werden bei 150°C neben den Hauptprodukten Wasser, Propan und CO₂ auch die Oxygenate Propenoxid und Aceton gefunden. Bei Senkung der Reaktionstemperatur auf < 100°C, bevorzugt 30-60°C, wird die Wasserbildung stark, die CO₂-Bildung vollständig zurückgedrängt. Bei einer Temperatur zwischen 30-60°C werden neben dem Hauptprodukt Propylenoxid (ca. 4-5 % Ausbeute) nur noch Spuren von anderen Komponenten (ca. 1 % bezogen auf Propenoxide) gefunden. Der Wasseranteil beträgt das 2fache (molar) des Propenoxidanteils.

Die Zusammensetzung der Gasphase, enthaltend Propen, Sauerstoff, Wasserstoff und eventuell ein Inertgas ist nicht nur für die Raum-Zeit-Ausbeute wichtig, sondern auch für die Sicherheit. Theoretisch können alle molaren Zusammensetzungen der Gase Propen / Sauerstoff / Wasserstoff / Inertgas, z.B. Stickstoff eingesetzt werden. Bevorzugte Gasverhältnisse für die Oxidationsreaktion sind folgende Verhältnisse: H_2 / Kohlenwasserstoff / Sauerstoff / Stickstoff: 20-80 % / 10 - 50 % / 1 -10 % / 0-50 %; bevorzugt H_2 / Kohlenwasserstoff / Sauerstoff / Stickstoff: 30-75 % / 15-40 / 3-8 % / 0-10 %. Der molekulare Sauerstoff, der für die Reaktion eingesetzt wird, kann vielfältiger Herkunft sein, z.B. reiner Sauerstoff, Luft oder andere Sauerstoff/ Inertgas-mischungen.

Beispiele

Direktoxidation von Propen zu Propenoxid

- 5 **Standardreaktionsbedingungen:** Bei dem Reaktor handelt es sich um einen Festbettrohrreaktor (1 cm Durchmesser, 20 cm Länge) aus doppelwandigem Glas, der mittels eines Wasser-Thermostaten auf 46°C temperiert wird. Dem Reaktor ist eine statische Misch- und Temperierstrecke vorgeschaltet. Der Gold-Trägerkatalysator wird auf einer Glasfritte vorgelegt. Die Katalysatorbelastung beträgt 1,8 l / g Kat. h.
- 10 Die Eduktgase werden mittels Massendurchflußregler in den Reaktor von oben nach unten eindosiert. Die Eduktgas-verhältnisse sind $O_2 / H_2 / C_3H_6 : 0,1 / 1,3 / 0,4$ l/h. Das Reaktionsgasgemisch wird mittels Gaschromatographie mit einem FID- (alle sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, Ausnahme CO_2) und WLD-Detektor (Permanentgase, CO , CO_2 , H_2O) analysiert. Die Anlage wird über ein zentrales
- 15 Meßwerterfassungssystem gesteuert.

Die Katalysatoren werden mit TEM (Transmission Electron Microscopy) hinsichtlich der Goldpartikelgröße untersucht.

20 **Katalysatorpräparation 1**

- Zur Suspension von 10 g Titanoxidhydrat (BET-Oberfläche von 380 m²/g, 0,6 % Sulfatanteil, 12 % Wasser) in 0,3 l VE-Wasser werden bei RT unter Rühren 100 mg $H(AuCl_4)$, gelöst in 100 ml VE-Wasser, innerhalb von 60 min zugetropft. Zur Fällung des Goldhydroxides wird mit einer 0,5 molaren Na_2CO_3 -Lösung der pH-Wert
- 25 auf 8 eingestellt; die schwach gelbe Suspension entfärbt sich. Die Suspension wird 3 h bei RT gerührt, der Feststoff abgetrennt und 4 mal mit je 25 ml VE-Wasser gewaschen. Zur Trocknung wird der Feststoff 2 h bei 150°C und 1 h bei 200°C gehalten, und anschließend wird der getrocknete Kontakt an der Luft 2 h bei 250°C und 5 h bei
- 30 400°C kalziniert.

Man erhält einen Katalysator mit 0,5 Gew.-% Gold. Die Charakterisierung mit TEM ergibt nanoskalige Goldpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern von ca. 1-6 nm. Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen (Beispiel A) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

5

Katalysatorpräparation 2:

Eine Lösung von 0,104 g $\text{HAuCl}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ in 400 ml destilliertem Wasser wird auf 70 °C aufgeheizt, mit einer wäßrigen 0,1 N NaOH-Lösung auf pH 7,5 gebracht und bei intensiven Rühren 5 g Titandioxid (Anatas-Rutil-Mischoxid; P25 der Firma Degussa) in einer Portion hinzugefügt und 1 h weiter gerührt. Der Feststoff wird 5 mal mit je 3 Liter destilliertem Wasser gewaschen, bei Raumtemperatur im Vakuum für 12 Stunden getrocknet und 4 h bei 400 kalziniert. Man erhält einen Gold-Titandioxid-Katalysator mit 1 Gew.-% Gold.

15

Ergebnisse der katalytischen Reaktion analog den Standardreaktionsbedingungen (Beispiel B) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 1 bis 10 **Katalysatorregenerierung und katalytische Aktivität von erfindungsgemäß behandeltem inaktiv gewordenen Gold-Trägerkatalysatoren mit Wasser, verdünnten Säuren bzw. verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen:**

20

Beispiel 1

25

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H_2O suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

30

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

- 5 Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H₂O suspendiert, 1 h bei 80 °C gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

10 **Beispiel 3**

- Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H₂O suspendiert, 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.
- 15

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

20 **Beispiel 4**

- Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml 3 %iger H₂O₂-Lösung suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.
- 25

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 5

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml 6 %iger H_2O_2 -Lösung suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1 h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 6

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml 3 %iger H_2O_2 -Lösung suspendiert, 1 h bei 50 °C gerührt, abgetrennt und 1 h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 7

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H_2O , welches durch 0,05 molares H_2SO_4 auf pH = 6, eingestellt wurde, suspendiert, 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt, 1 h bei 150°C getrocknet und 2 h bei 400°C kalziniert. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Beispiel 8

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,6 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 1* hergestellt wurde, wird in 100 ml H₂O, welches durch 0,05 molares H₂SO₄ auf pH = 6,5, eingestellt wurde, suspendiert, 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt, 1h bei 150°C getrocknet und 2 h bei 400°C kalziniert. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Beispiel 9

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,2 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 2* hergestellt wurde, wird in 500 ml Wasser suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 10

Durch Reaktion inaktiv gewordener Katalysator (2 g; 0,2 % Propenoxid-Ausbeute), welcher nach den *Katalysatorpräparation 2* hergestellt wurde, wird in 100 ml 3 %iger H₂O₂-Lösung suspendiert, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abgetrennt und 1h bei 150°C getrocknet. Der so erhaltene Kontakt wird zur Propenoxidation nach der Standardfahrweise eingesetzt.

Ergebnisse der katalytischen Reaktion sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Katalysator- päparation 1	t (min)	Propenoxid-Aus- beute (%)	Propenoxid-Selekti- vität (%)
Beispiel A (aktiv)	30	5,3	> 97
Beispiel A (inaktiv)		0,6	> 97
Beispiel 1	30	3,7	> 97
Beispiel 2	30	3,8	> 97
Beispiel 3	30	3,8	> 97
Beispiel 4	30	3,9	> 97
Beispiel 5	30	3,6	> 97
Beispiel 6	30	3,8	> 97
Beispiel 7	30	4,2	> 97
Beispiel 8	30	4,0	> 97

Katalysator- päparation 2	t (min)	Propenoxid-Aus- beute (%)	Propenoxid-Selekti- vität (%)
Beispiel B (aktiv)	30	1,4	> 97
Beispiel B (inaktiv)		0,2	> 97
Beispiel 9	30	0,9	> 97
Beispiel 10	30	1,0	> 97

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung eines mit Goldteilchen belegten Trägerkatalysators auf Basis von Titandioxid oder Titanoxidhydrat zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Kontaktieren mit Wasser oder verdünnter Säure oder einer verdünnten Hydroperoxidlösung in seiner katalytischen Aktivität regeneriert wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nach der "deposition-precipitation"-Methode hergestellter Katalysator regeneriert wird.
10
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator gegebenenfalls unter Druck mit Wasserdampf regeneriert wird.
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige bis 10 %ige Hydroperoxidlösung eingesetzt wird.
5. Verwendung eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 regenerierten Trägerkatalysators zur Epoxidierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase.
20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 99/00035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J38/60 B01J38/70 B01J23/96 C07D301/10 B01J23/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 00413 A (HARTWELL GEORGE E ;BOWMAN ROBERT G (US); CLARK HOWARD W (US); DOW) 8 January 1998 ---	
A	EP 0 709 360 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 1 May 1996 cited in the application ---	
A	GB 1 107 495 A (KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 1999

Date of mailing of the international search report

19/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: al Application No

PCT/EP 99/00035

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9800413 A	08-01-1998	AU 3511597 A	21-01-1998
		AU 3586997 A	21-01-1998
		AU 3646497 A	21-01-1998
		AU 5905898 A	19-01-1999
		WO 9800414 A	08-01-1998
		WO 9800415 A	08-01-1998
EP 0709360 A	01-05-1996	JP 2615432 B	28-05-1997
		JP 8127550 A	21-05-1996
		DE 69506996 D	11-02-1999
		US 5623090 A	22-04-1997
GB 1107495 A		BE 692533 A	12-07-1967
		FR 1507727 A	04-03-1968
		LU 52787 A	12-03-1968
		NL 6700422 A	17-07-1967

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00035

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J38/60 B01J38/70 B01J23/96 C07D301/10 B01J23/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 00413 A (HARTWELL GEORGE E ;BOWMAN ROBERT G (US); CLARK HOWARD W (US); DOW) 8. Januar 1998 ---	
A	EP 0 709 360 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 1. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	GB 1 107 495 A (KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT) -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Mai 1999

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

19/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 99/00035

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9800413 A	08-01-1998	AU 3511597 A	21-01-1998
		AU 3586997 A	21-01-1998
		AU 3646497 A	21-01-1998
		AU 5905898 A	19-01-1999
		WO 9800414 A	08-01-1998
		WO 9800415 A	08-01-1998
EP 0709360 A	01-05-1996	JP 2615432 B	28-05-1997
		JP 8127550 A	21-05-1996
		DE 69506996 D	11-02-1999
		US 5623090 A	22-04-1997
GB 1107495 A		BE 692533 A	12-07-1967
		FR 1507727 A	04-03-1968
		LU 52787 A	12-03-1968
		NL 6700422 A	17-07-1967

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 21 October 1999 (21.10.99)	
International application No. PCT/EP99/00035	Applicant's or agent's file reference Le A 32 871-PC SCJ
International filing date (day/month/year) 07 January 1999 (07.01.99)	Priority date (day/month/year) 06 February 1998 (06.02.98)
Applicant WEISBECK, Markus et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

03 August 1999 (03.08.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Nestor Santesso Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)